


Université d'Alger I « BenYoucef Benkhedda »
Faculté de Médecine, Département de Pharmacie
Laboratoire de Chimie Analytique
Avril 2016

ELECTROCHIMIE

D^r A.AMZIANE

I- Introduction



Un processus électrochimique : transfert de charge électrique à travers l'interface électrochimique (mise en contact d'une « électrode » (conducteur électronique) avec un « électrolyte » (conducteur ionique)).

II- Electrodes de référence

Demi-cellule dont le potentiel E_{ref} , exactement **connu et constant**, est indépendant de la concentration de l'analyte et de tout autre ion présent dans la solution étudiée.

L'électrode de référence garde un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse.

A- Electrode Standard à Hydrogène ESH

L'ESH est l'électrode étalon primaire (toutes les autres électrodes de référence sont étalonnées par l'ESH).

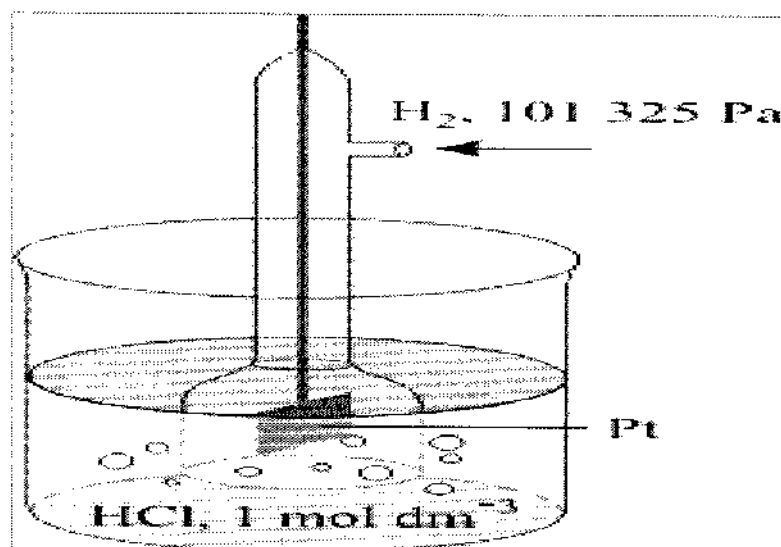


Figure.1 : Schéma d'une électrode standard à hydrogène.

B- Electrode de référence au Calomel

Le calomel : Chlorure mercureux Hg_2Cl_2 (sel peu soluble)

$\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (saturé), KCl (x M)/

x : Concentration molaire du KCl .

Tableau.1 : Différentes types d'électrodes au calomel.

Electrode au Calomel	Concentration de KCl (M)	Potentiel/ESH (Volt, 25°C)
Electrode au calomel saturée (ECS)	4.6	0.2444
Electrode au calomel décimolaire	0.1	0.2824
Electrode au calomel molaire	1	0.3358

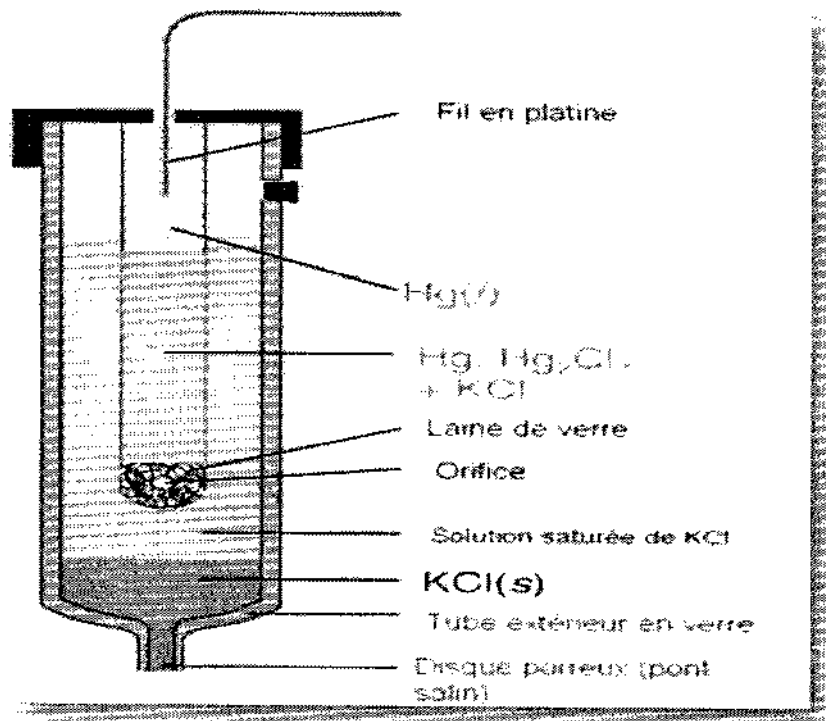
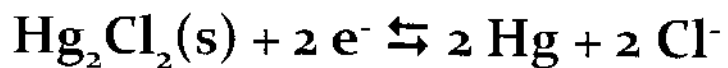
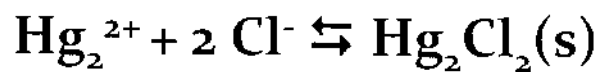


Figure.2 : Schéma d'une électrode au calomel.

La réaction d'électrode dans les demi-cellules au calomel



Le potentiel à l'électrode est imposé par la concentration des ions chlorures.

C- Electrode de référence Argent/Chlorure d'argent

- La plus courante.
- Le potentiel de l'électrode Ag/AgCl dépend de $[Cl^-]$

$E = +0.199 \text{ V / l'ESH à } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$

Ag / AgCl (saturé), KCl (saturé) /

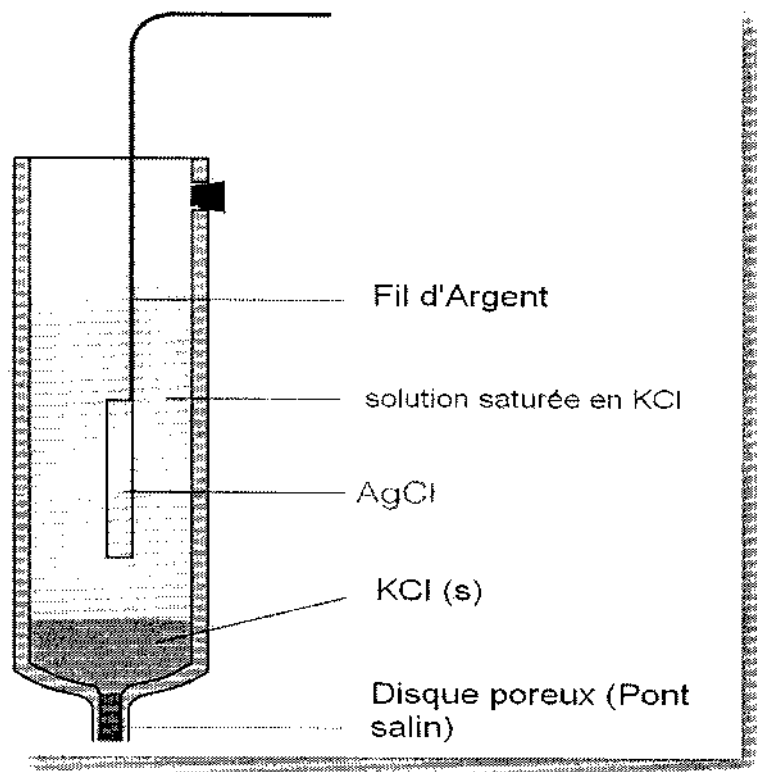


Figure.3 : Schéma d'une électrode de référence Argent-chlorure d'argent.

III- Electrodes indicatrices ou spécifiques

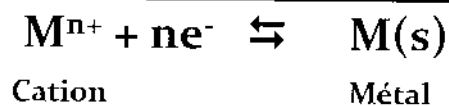
Électrode sensible au changement de l'activité d'une espèce ionique (analyte à doser).

- Electrodes indicatrices métalliques
- Electrodes indicatrices à membrane
- Electrodes à gaz
- Electrodes à métabolites ou à enzymes

A- Electrodes indicatrices métalliques

1- Electrodes de première espèce

■ Électrode d'un métal M en contact avec une solution contenant son cation M^{n+} .



■ Le potentiel redox de l'électrode indicatrice

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + 0.059 / n \log (a M^{n+})$$

Elles ne sont pas très sélectives : réduisent d'autres cations plus facilement réductibles (cuivre (II) en présence d'argent (I)).

◆ **Exemple** : Électrode de cuivre immergée dans une solution contenant des Cu^{2+} de concentration inconnue (X).

Electrode Réf // $\text{Cu}^{2+}(\text{X})$ | $\text{Cu}(\text{s})$

$$E_{\text{ind}} = 0.341 + \frac{0,059}{2} \text{Log} [\text{Cu}^{2+}]$$

2- Electrodes de deuxième espèce

Electrodes Indicatrices

Des anions (2 espèce)

Propre cations

(1 espèce)

anions formant avec le
cation des précipités
peu solubles

anions formant avec le
cation des complexes
stables

◆ **Exemple** : Le potentiel d'une électrode d'argent répond de manière reproductible à la concentration en chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent.



$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,059 \text{ Log} \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

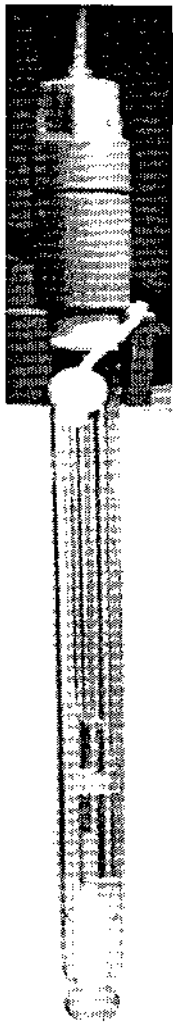
$$E_{\text{ind}} = \underbrace{E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - 0,059 \text{ p}K_{\text{sp}}}_{\text{Constant}} - 0.059 \text{ Log}[\text{Cl}^-]$$

3- Electrodes inertes indicatrices de système redox

■ Une électrode inerte (Pt, Au, Pd, C...) , répond au potentiel du système redox auquel il est en contact qui sert de donneur ou d'accepteur d'électrons pour une 1/2 équation rédox.

■ **Exemple** : électrode de Pt immergée dans une solution contenant Fe²⁺ et Fe³⁺.

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,059 \text{ Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



B- Electrodes indicatrices membranaires

■ Le potentiel membranaire se développe à travers une membrane conductrice lorsque ses deux faces sont en contact avec des solutions de concentration différente.

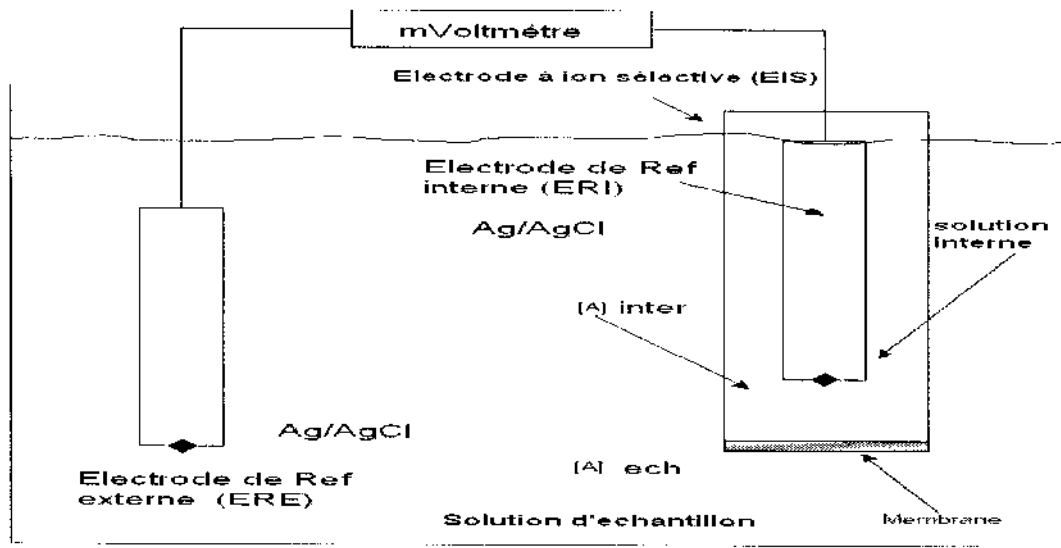


Figure.4 : Schéma d'une électrode indicatrice membranaire.

1- Electrode de verre indicatrice de pH

Electrode spécifique aux ions H^+ (c'est la plus sélective).

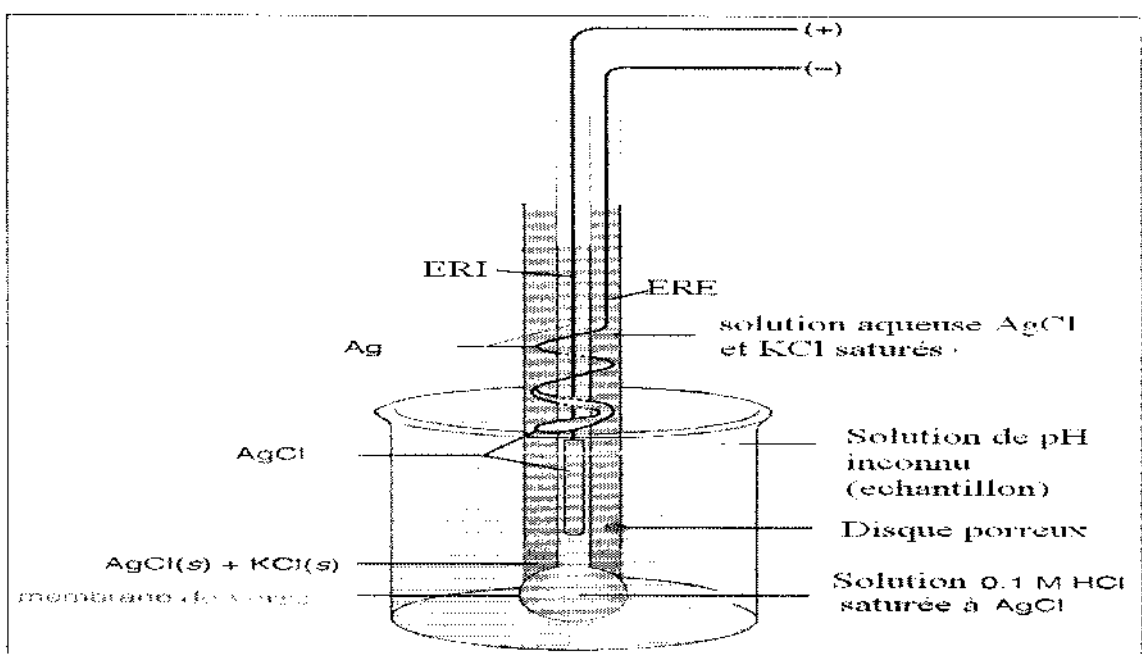


Figure.5 : Schéma d'une électrode de verre.

Potentiel de l'électrode de verre

■ Si $[H^+]$ est différente sur les deux parois, une *ddp de liaison* apparaîtra entre elles, dont la valeur va être indicatrice de l'activité en ion H^+ de la solution (pH).

$$E_{\text{cell}} = K + 0,059 \text{ Log } [H^+]_{\text{ech}}$$

$$E_{\text{cell}} = K - 0,059 \text{ pH}$$

IV- Méthodes d'analyses électrochimiques

Les méthodes électroanalytiques quantitatives sont basées sur des mesures de :

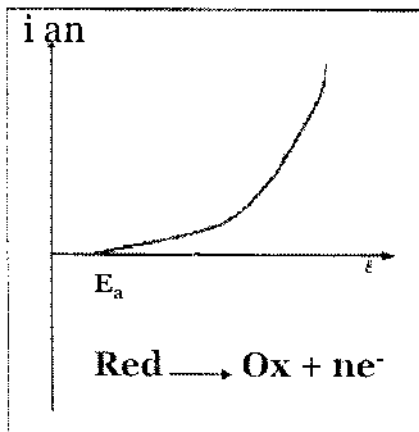
- Potentiels (E)
- Courants électrochimiques (I)
- $I = f(E)$

Courbe Intensité/Potentiel

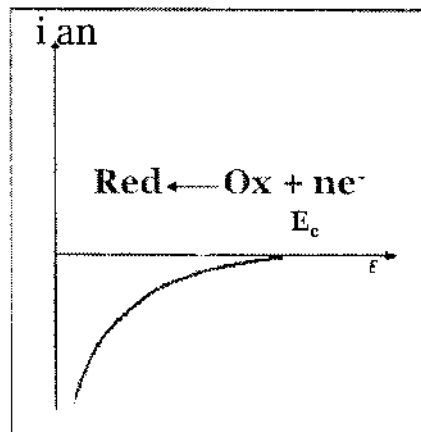
■ Un signe algébrique est adopté (convention internationale), tel que :

$I > 0$ correspond à l'**oxydation** (courant anodique)

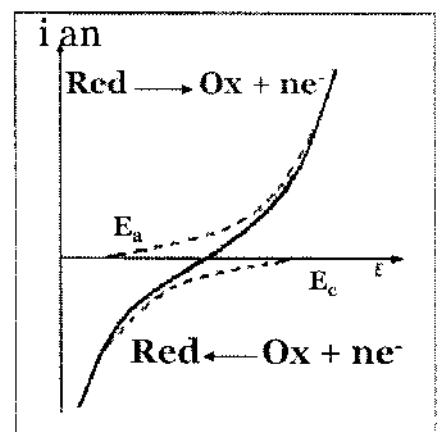
$I < 0$ correspond à la **réduction** (courant cathodique)



Red



Ox



Red + Ox

A- Potentiométrie

La potentiométrie repose sur une mesure de **ddp**, dans des conditions de **courant nul**, entre deux électrodes qui plongent dans la solution de l'échantillon :

- ERE
- EIS (électrode de travail)

■ La ddp mesurée est proportionnelle à la concentration de l'analyte.

1- Potentiométrie directe

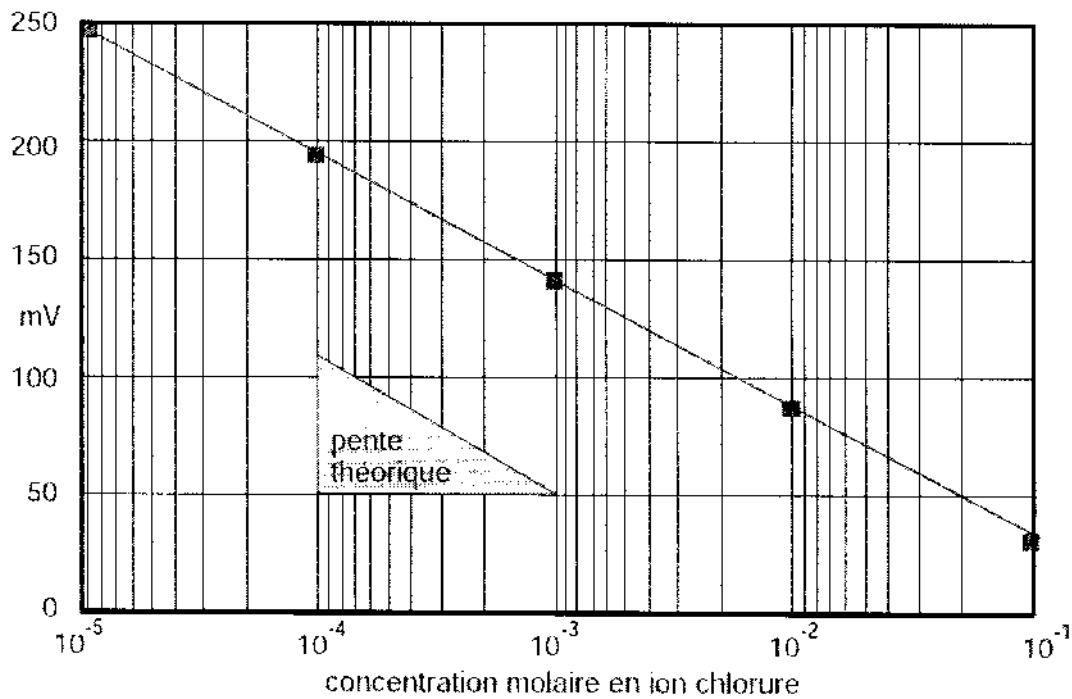


Figure.7 : Dosage des chlorures par potentiométrie directe.

2- Titrages Potentiométriques

■ Détection de point de fin de titrage par potentiométrie en traçant la courbe $E = f(V_{\text{Réactif titrant}})$.



Figure.8 : Courbe de titrage potentiométrique.

Dosage de l'Aciclovir

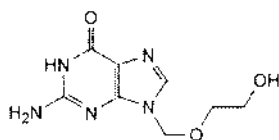
- Dissoudre 0.150g d'aciclovir dans 60 ml d'acide acétique anhydre R, titrer par l'acide perchlorique 0.1M.
- Le point de fin de titrage est déterminé par potentiomètre.
- Effectuer un titrage à blanc.

1ml de HClO₄ 0.1M correspond à 22.52mg de C₈H₁₁N₅O₃.

01/2008:0968

ACICLOVIR

Aciclovirum



C₈H₁₁N₅O₃
[59277-89-3]

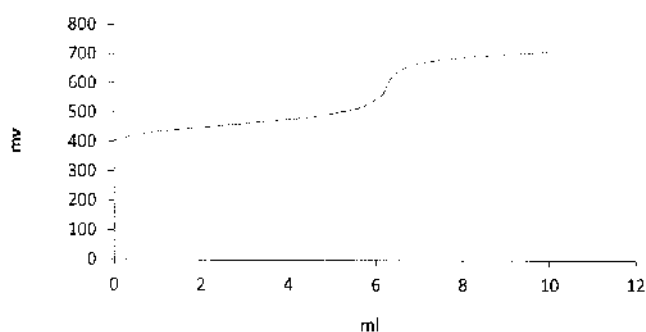
M, 225.2

DOSAGE

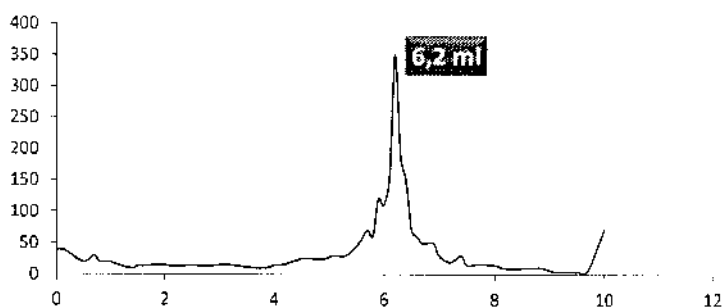
Dissolvez 0,150 g d'aciclovir dans 60 ml d'acide acétique anhydre R. Titrer par l'acide perchlorique 0,1 M. Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie (2.2.20). Effectuez un titrage à blanc.

1 ml d'acide perchlorique 0,1 M correspond à 22,52 mg de C₈H₁₁N₅O₃.

Dosage de l'aciclovir par l'acide perchlorique 0,1M



Courbe de première dérivée



B- Ampérométrie

- On fixe le potentiel et on détermine l'intensité du courant I .
- Titration ampérométrique : Courbe $I = f(V_{\text{Réactif titrant}})$

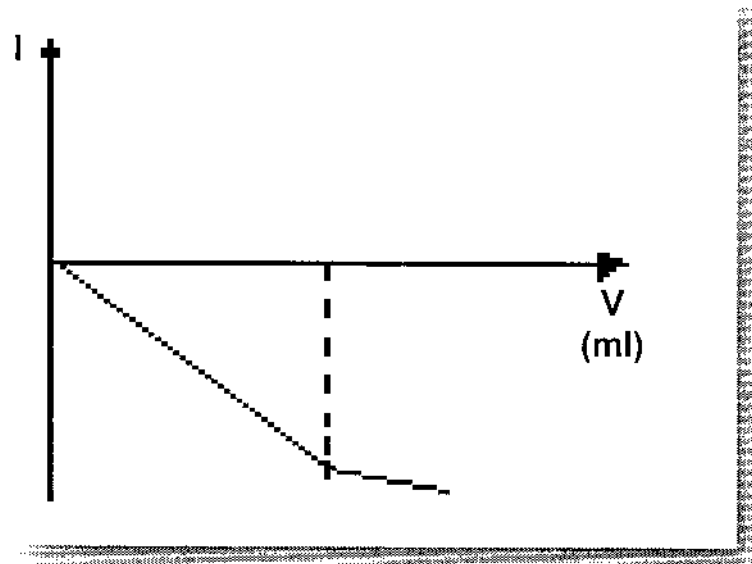


Figure.9 : Courbe de titrage ampérométrique.

C- Voltampérométrie

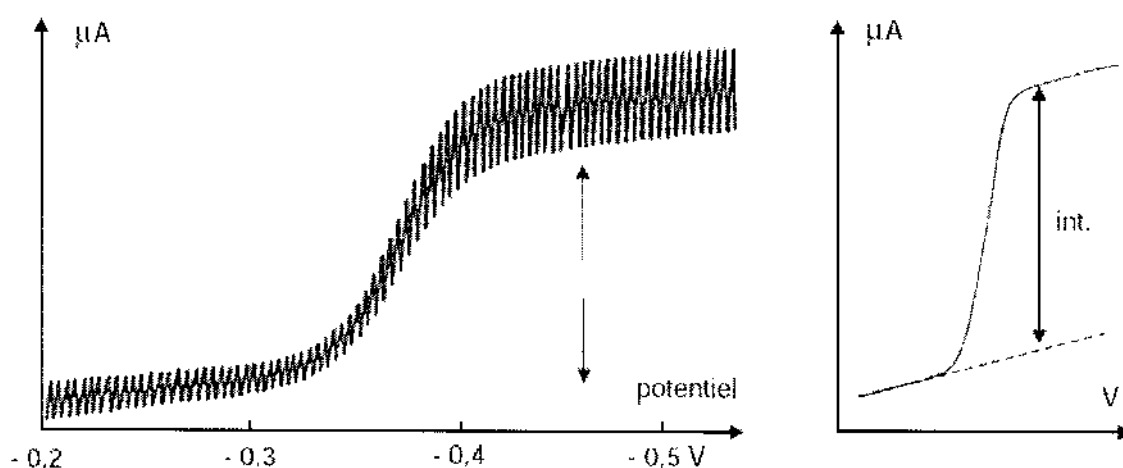


Figure.10 : Polarogramme d'une solution à 10 ppm de Pb^{++} , obtenu avec une électrode à goutte de mercure.
La position médiane de la vague polarographique (ici -0,35 V) est caractéristique du plomb et la hauteur du palier, de sa concentration.

D- Coulométrie

- Oxydation ou réduction électrolytique de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir une réaction totale.
- Mesure de la quantité d'électricité $Q = I \cdot t$ nécessaire pour produire une réaction de dosage.

Coulométrie directe

Détermination de la quantité d'électricité :

Un Faraday = 96500 coulombs transforme électrochimiquement un équivalent gramme de substance.

Loi de Faraday

pour un système $\text{Ox} + n e^- \longrightarrow \text{Red}$

$$N_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} = \frac{Q}{nF}$$

La constante F : constante de Faraday, correspond à la charge électrique (en valeur absolue) équivalente à une « mole d'électrons » (aussi bien qu'à une mole de protons) ; sa valeur, exprimée avec la même unité que la charge Q, est la suivante :

$F = 96\,484,56 \pm 0,27$ coulombs par mole ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N : nombre de moles.

n : nombres d'électrons mis en jeu.

Titrages Coulométriques

■ Corps B à doser par réactif A (réaction chimique rapide et quantitative)



■ Réactif A préparé par électrolyse à intensité constante (rendement 100% en courant) et déterminer la quantité d'électricité correspondante (mesure du temps de réaction).

Mise en évidence de la fin de la réaction chimique

- ⊕ Indicateurs chimiques
- ⊕ Potentiométrie
- ⊕ Ampérométrie
- ⊕ Spectrophotométrie

E- Conductimétrie

Le courant d'intensité I (*en ampères*) qui traverse un conducteur est directement proportionnel à la force électromotrice E (*en volts*) appliquée et inversement proportionnel à la résistance R (*en ohms*) du conducteur :

$$I = \frac{E}{R}$$

La conductivité κ (conductance spécifique) (siemens par centimètre ($S \cdot cm^{-1}$) ou ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)) d'une solution est par définition l'inverse de la résistivité ρ (conductance est l'inverse de la résistance R).

La résistance R (Ω) d'un conducteur de section S (cm^2) et de longueur L (cm) est donnée par l'expression :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$



$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{L}{S} \text{ soit } \kappa = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S}$$

Conductivité équivalente

Un ion A (charge z , concentration molaire C_A), participe à la conductivité de la solution par la quantité :

$$\lambda_A z C_A$$

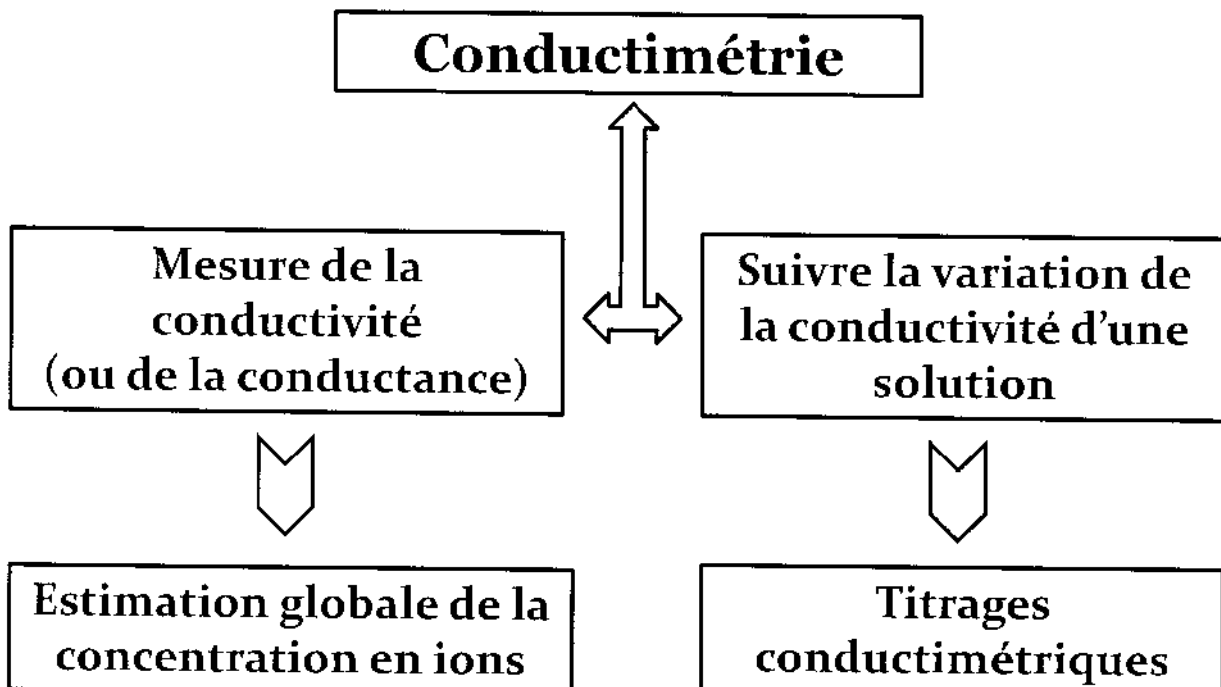
λ_A : Conductivité équivalente de l'ion A.

Elle est proportionnelle à la mobilité de l'ion A (H^+ et OH^- sont très mobile).

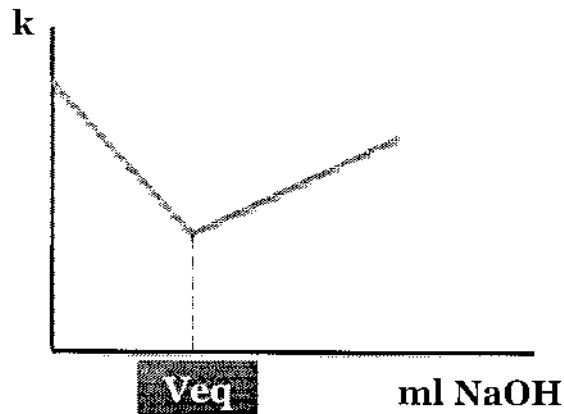
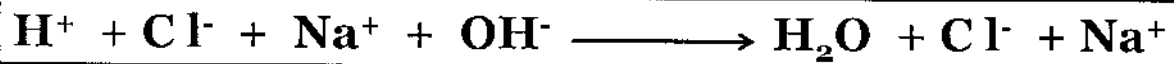
Une solution contient au minimum deux ions donc la conductivité k est égale à :

$$k = \sum \lambda_A z C_A$$

La conductivité d'une solution est linéairement reliée aux concentrations des ions en solution



Exemple : Dosage d'un acide fort par une base forte
Neutralisation de l'HCl par NaOH



Avant le PE : les ions H^+ ($\lambda = 350$) sont remplacés par les ions Na^+ ($\lambda = 50$) donc la conductivité de la solution diminue.

Après le PE : introduction des ions Na^+ ($\lambda = 50$) et OH^- ($\lambda = 200$), la conductivité de la solution augmente.

F- Electrogravimétrie

- Oxydation ou réduction électrolytique de l'analyte pendant une durée de temps suffisante pour obtenir sa conversion quantitative à son nouvel état d'oxydation.
- On mesure la masse du produit de l'électrolyse qui se dépose sur l'électrode, la différence de masse est proportionnelle à la concentration de l'analyte à doser.